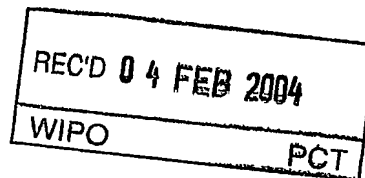


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 61 252.8

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen

IPC: C 08 F 10/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen, welche eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse Mn von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol und einen CDBI Wert von kleiner 50% aufweisen und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie Fasern, Formkörper, Folien oder Polymermischungen, die diese Copolymere enthalten.

- 15 Copolymere von Ethylen mit höheren α -Olefinen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen oder 1-Okten, sogenanntes LLDPE (Linear Low Density Polyethylen) kann z.B. mit klassischen Ziegler-Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, aber auch mit Metallocenen dargestellt werden. Da diese Ethylencopolymere nicht aus vielen gleich langen Ketten bestehen, sondern eine Molmassenverteilung mit längeren und kürzeren Polymerketten besitzen, kann der Einbau des Comonomers in die verschiedenen langen Ketten gleich oder unterschiedlich sein. Die Anzahl der durch den Einbau des Comonomers entstandenen Seitenketten und ihre Verteilung, die sogenannte Seitenkettenverzweigungsverteilung SCBD (short chain branching distribution) ist bei Verwendung der verschiedenen Katalysatorsysteme sehr unterschiedlich. Die Anzahl und Verteilung der Seitenketten hat einen entscheidenden Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Ethylencopolymeren. Während die Fliesseigenschaften und damit die Verarbeitung dieser Ethylencopolymere hauptsächlich von deren Molmasse und Molmassenverteilung abhängt, sind die mechanischen Eigenschaften daher insbesondere abhängig von der Seitenkettenverzweigungsverteilung. Aber auch bei gewissen Verarbeitungsprozessen spielt die Seitenkettenverzweigungsverteilung eine Rolle, wie z.B. in der Filmextrusion, bei denen das Kristallisationsverhalten der Ethylencopolymeren während des Abkühlens des Folienextrudates ein wichtiger Faktor ist, wie schnell eine Folie und in welcher Qualität extrudiert werden kann.

- 30 Es gibt verschiedene Methoden die Seitenkettenverzweigungsverteilung zu bestimmen. Eine Methode ist die sogenannte "analytical temperature rising elution fractionation technique" (TREF). Dabei wird das Polymer aus einer Polymerlösung langsam auf einem inerten Trägermaterial durch Abkühlen auskristallisiert und anschliessend bei verschiedenen Temperaturen eluiert. Die Konzentration an Polymer in den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Fraktionen wird mittels Infrarot Spektroskopie gemessen. Bei tiefen Temperaturen werden Moleküle mit einer hohen Anzahl von Seitenketten eluiert. Mit steigender Temperatur werden auch die weniger verzweigten Polymerfraktionen eluiert. Die Konzentration der erhaltenen Polymerlösungen wird gegen die Eluierungstemperaturen aufgetragen und ergeben so die Kurzkettenverzweigungsverteilung. Mittels präparativ hergestellter Polyethylenfraktionen mit einer definierten Anzahl von

Seitenkettenverzweigungen kann das TREF Ergebnis auch calibriert werden. Die Anzahl der Seitenketten wird üblicherweise in Methylgruppen pro 1000 Kohlenstoffatome der Polymerketten ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) angegeben und schliesst damit die Endgruppen und eventuell bei der Polymerisation entstandene Langkettenverzweigungen mit ein. Die Methode der TREF ist z.B. in Wild, 5 Advances in Polymer Science, 98, p.1-47, 57 p. 153, 1992 beschrieben. Aus der TREF kann beispielsweise der CDBI-Wert, der Composition Distribution Breadth Index bestimmt werden, welcher ein Maßstab für die Breite der Verteilung der Zusammensetzung ist. Dies ist beispielsweise in der WO 93/03093 beschrieben. Der CDBI-Wert ist definiert als Gewichtsprozent der Copolymermoleküle mit Comonomergehalt von $\pm 25\%$ des mittleren molaren Gesamtcomonomergehaltes. 10

In jüngerer Zeit wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Seitenkettenverzweigungs-
verteilung die sogenannte Crystaf® entwickelt, da die TREF Methode sehr zeitintensiv ist. Hier-
bei wird die Seitenkettenverzweigung in einem einzigen Schritt während des Kristallisationspro-
zesses der Polymerlösung bestimmt. Die Polymerlösung wird gerührt, langsam abgekühlt und bei
bestimmten Temperaturen eine Probe der Lösung entnommen. Diese Proben enthalten daher nur
die noch nicht kristallisierten Polymerfraktionen, deren Konzentration mittels Infrarot Spektroskopie
bestimmt wird. Da die Proben während des Kristallisationsprozesses entnommen werden, wird
die Kurzkettenverzweigungsverteilung auf kumulative Weise erhalten. Durch sukzessive Subtrak-
tion kann daraus eine Kurzkettenverzweigungsverteilung, ähnlich zu der aus einer TREF, erhalten
werden. Ausser einer schnellen Datenerfassung, bietet die Crystaf® als weiteren Vorteil, dass mit
ihr auch die löslichen oder nichtkristallisierbaren Polymeranteile bestimmt werden können. 15 20

Ziegler-Natta-Katalysatoren ergeben dabei LLDPE mit einer breiten oder bimodalen Seitenketten-
verzweigungsverteilung und einer relativ breiten mittleren Molmassenverteilung M_w/M_n , die übli-
cherweise bei grösser 5 liegt, worin M_n das Zahlenmittel, und M_w das Gewichtsmittel, der Mol-
massen ist. Dabei ist üblicherweise die Seitenkettenverzweigung in den Polymerketten mit kleiner
Molmasse stärker ausgeprägt, als in denen mit höheren Molmassen. Des weiteren besitzen
diese Copolymere eine hochmolekulare Polymerfraktion mit einem äusserst geringen Anteil an
Seitenkettenverzweigungen mit kleiner als 4 $\text{CH}_3/1000$ Kohlenstoffatomen. 25 30

Dagegen werden bei Verwendung von Metallocenenkatalysatoren in der Polymerisation üblicher-
weise Ethylencopolymere mit enger Molmassenverteilung und einem CDBI-Wert $> 50\%$ erhalten.
Diese LLDPEs zeichnen sich durch besonders vorteilhafte mechanische Eigenschaften aus. Die
Seitenkettenverzweigungsverteilung ist monomodal. Die Copolymerisation mit höheren α -
Olefinen führt oftmals zu einem erniedrigten Molekulargewicht. In der Regel wird bei höherer
Konzentration an Comonomer der Kettenabbruch immer mehr bevorzugt und damit das Moleku-
largewicht erniedrigt (US 5,625,016 beschreibt, daß M_n kleiner als ca. 50000 ist). Die niedermole-
kularen Copolymere können einerseits zu Ablagerungen im Reaktor während der Polymerisation
führen und können andererseits zu unerwünschten Produkteigenschaften, wie z.B. klebrigen 35 40

Oberflächen führen. LLDPEs mit hohem Molekulargewicht und hohem Comonomergehalt sind dagegen schwer darzustellen.

- 5 In der WO 01/92346 sind Cyclopentadienylkomplexe der Gruppen 4-6 des Periodensystems der Elemente offenbart, worin an das Cyclopentadienylsystem eine Dihydrocarbyl-Y-Gruppe gebunden ist, worin Y ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ist, welche bestimmte Lewisbasen trägt.

- 10 WO-A-98/44011 beschreibt Ethylenpolymere mit mindestens einem α -Olefin mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen mit einem melt index MI von 0,1 bis 15, einem CDBI-Wert von mindestens 70%, einer Dichte von 0,91 bis 0,93 g/ml, einem Haze value kleiner 20%, einem melt index ratio MIR von 35 bis 80, einem mittleren Modulus von 20000 bis 60000 psi und einem definierten Verhältnis von Modulus zu Dart Impact Strength. Weiterhin wurden die erhaltenen Polymere, als im wesentlichen keine ungesättigten Endgruppen enthaltend, beschrieben.

- 15 WO-A-93/12151 beschreibt Ethylencopolymere mit α -Olefinen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen mit einer Dichte zwischen 0,85 und 0,95 g/cm³, einem mittleren Molekulargewicht Mw zwischen 30000 und 1000000 Dalton und einer Molekulargewichtsverteilung zwischen 2 und 4.

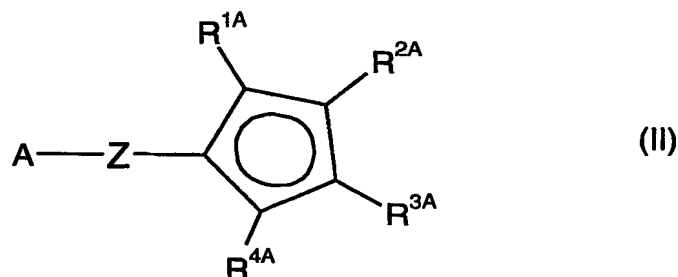
- 20 Es wurde nun gefunden, dass bei der Polymerisation mit bestimmten Chromkatalysatoren Ethylencopolymere mit einer mindestens bimodalen Seitenkettenverzweigungsverteilung bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung erhalten werden, die besonders gute dart drop impact Werte zeigen.

- 25 Demgemäß wurden Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen gefunden, welche eine Molmassenverteilung Mw/Mn von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse Mn von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol, einen CDBI Wert von kleiner 50% und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist.

- 30 Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ethylencopolymere gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen mit α -Olefinen in Anwesenheit von folgenden Komponenten polymerisiert wird:

- 35 A) mindestens einem Monocyclopentadienylkomplex, der folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel (Cp-Z-A)Cr (I) enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

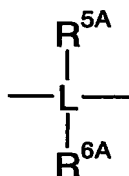
Cp-Z-A ein Ligand der Formel (II)



ist, wobei

- $R^{1A}-R^{4A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{11A}_2 , $N(SiR^{11A}_3)_2$, OR^{11A} , $OSiR^{11A}_3$, SiR^{11A}_3 , BR^{11A}_2 wobei die organischen Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel

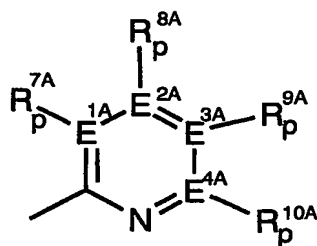


ist, wobei

L unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium, bevorzugt Kohlenstoff, bedeutet,

R^{5A}, R^{6A} Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11A}_3 bedeutet, wobei die organische Reste R^{5A} und R^{6A} auch durch Halogene substituiert sein können und R^{5A} und R^{6A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A



ist, wobei

$E^{1A}-E^{4A}$ Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$R^{7A}-R^{10A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{7A}-R^{10A}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11A}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{7A}-R^{10A}$ oder R^{7A} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

5

10

R^{11A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest beutet und je zwei geminale Reste R^{11A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

15

p 0 ist, wenn $E^{1A}-E^{4A}$ gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn $E^{1A}-E^{4A}$ gleich Kohlenstoff bedeutet,

20

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen und

D) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

25

Weiterhin wurden Polymermischungen, worin mindestens ein erfindungsgemäßes Copolymer von Ethylen mit C_3-C_{12} α -Olefinen enthaltend ist, als auch Fasern, Folien und Formkörper, worin die erfindungsgemäßen Copolymere von Ethylen mit C_3-C_{12} α -Olefinen als wesentliche Komponente enthalten sind, gefunden.

30

Des weiteren wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere von Ethylen mit C_3-C_{12} α -Olefinen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden.

35

Bevorzugte Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen sind diejenigen, welche eine Molmassenverteilung M_w/M_n von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse M_n von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol und eine mindestens bimodalen Seitenkettenverzweigungsverteilung aufweisen und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist.

40

Besonders bevorzugt sind Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen, welche eine Molmassenverteilung M_w/M_n von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse M_n von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol, einen CDBI Wert von kleiner 50% und eine mindestens bimodale Seitenkettenverzweigungsverteilung aufweisen und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist.

Bevorzugte Ethylencopolymere zeigen kein long chain branching. Des weiteren sind erfindungsgemässe Ethylencopolymere bevorzugt, die im Durchschnitt eine Vinyl- oder Vinyliden Endgruppe pro Polymerkette aufweisen.

Das erfindungsgemässe Copolymere von Ethylen mit C₃-C₁₂ α -Olefinen hat eine Molmassenverteilung M_w/M_n von 1 bis 8, bevorzugt von 1,5 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 3,5. Deren Dichte liegt im Bereich von 0,85 bis 0,94 g/cm³, vorzugsweise von 0,86 bis 0,93 g/cm³ und besonders bevorzugt von 0,87 bis 0,91 g/cm³. Die Molmasse M_n der erfindungsgemässen Ethylencopolymeren liegt im Bereich von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol, vorzugsweise von 50000 g/mol bis 1000000 g/mol, und besonders bevorzugt von 100000 g/mol bis 400000 g/mol.

Eine monomodale Seitenkettenverzweigungsverteilung bedeutet in der vorliegenden Anmeldung, daß die Seitenkettenverzweigungsverteilung bestimmt mit Crystaf® ein einziges Maximum aufweist. Eine bimodale Seitenkettenverzweigungsverteilung bedeutet in der vorliegenden Anmeldung, daß die Seitenkettenverzweigungsverteilung bestimmt mit Crystaf® ausgehend von einem Maximum an einer Flanke mindestens zwei Wendepunkte besitzt. Mindestens bimodale Seitenkettenverzweigungsverteilung bedeutet in der vorliegenden Anmeldung, dass die Seitenkettenverzweigungsverteilung bimodal, trimodal, etc. oder multimodal sein kann. Bevorzugt ist die Seitenkettenverzweigungsverteilung bimodal oder trimodal und insbesondere bimodal.

Die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung ist jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome, bevorzugt grösser als 8 CH₃/1000 Kohlenstoffatome und liegen bevorzugt im Bereich von 10 bis 80 CH₃/1000 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt von 15 bis 60 CH₃/1000 Kohlenstoffatome.

Die Seitenkettenverzweigungsverteilung und die Anzahl der Seitenketten gemäss der vorliegenden Erfindung wird mittels Crystaf® bestimmt. Die so erhaltenen Eluationstemperaturen wurden mittels der Referenz zu Tabelle in Anzahl der CH₃-Gruppen pro 10000 Kohlenstoffatome umgerechnet.

Die Molmassenverteilung innerhalb der Seitenkettenverzweigungsverteilung ist bevorzugt so, dass die Fraktionen, die den Peak mit der höchsten Anzahl an CH₃/1000 Kohlenstoffatome bil-

den, eine gleiche oder höhere mittlere Molmasse besitzen als der oder die Peaks mit einer niedrigeren Anzahl an $\text{CH}_2/1000$ Kohlenstoffatome.

- 5 Bevorzugt hat der Peak mit der höchsten Anzahl an mindestens 8, bevorzugt mindestens 12 und besonders bevorzugt mindestens 15 $\text{CH}_2/1000$ Kohlenstoffatome mehr als der Peak mit der geringsten Anzahl an $\text{CH}_2/1000$ Kohlenstoffatome.

- 10 Das erfindungsgemässe Ethylencopolymer hat bevorzugt mindestens einen Peak im Crystaf ® Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 15 bis 40°C und mindestens einen weiteren Peak von im Crystaf ® Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 25 bis 80°C, bevorzugt mindestens einen Peak im Crystaf ® Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 16 bis 30°C und mindestens einen weiteren Peak von im Crystaf ® Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 28 bis 60°C.

- 15 Der HLMFR der erfindungsgemässen Ethylencopolymere liegt im Bereich von 0,001 bis 200 g/10min, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 50 g/10min. Der Ausdruck "HLMFR" steht im Rahmen dieser Erfindung in bekannter Weise für "High Load Melt Flow Rate" und wird bei 190°C unter einer Last von 21,6 kg (190°C/21,6 kg) gemäss ISO1133 ermittelt.
- 20 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Copolymeren besitzt einen Index der Breite der Zusammensetzungsverteilung des Comonomeren von kleiner als 50%, insbesondere von 5 bis 45% und besonders bevorzugt von 20 bis 30%.

- 25 Als Comonomere, welche neben Ethylen in dem erfindungsgemässen Copolymer, einzeln oder im Gemisch miteinander, enthalten sein können, kommen alle α -Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen in Betracht, wie z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-Penten, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen. Vorzugsweise enthält das Ethylencopolymer als Comonomereinheit α -Olefine mit 3 bis 9 C-Atomen Buten, Penten, Hexen, 4-Methyl-Penten oder Octen einpolymerisiert. Besonders bevorzugt werden α -Olefine ausgewählt aus der Gruppe Propen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Okten
- 30 eingesetzt. Die Comonomeren sind in dem erfindungsgemässen Ethylencopolymeren in aller Regel in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Ethylencopolymere, einpolymerisiert enthalten.

- 35 Die Ethylencopolymere können insbesondere mit dem oben beschriebenen erfindungsgemässen Verfahren unter Verwendung der substituierten Monoindenylchromkomplexe der Formel I hergestellt werden.

- 40 Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Monocyclopentadienylkomplexe A) enthalten das Strukturelement der allgemeinen Formel $(\text{Cp}-\text{Z}-\text{A})_m\text{Cr}$ (I), wobei die Variablen die obige Bedeutung besitzen. An das Metallatom Cr können daher durchaus noch weitere Liganden gebun-

den sein. Die Anzahl weiterer Liganden hängt beispielsweise von der Oxidationsstufe des Metallatoms ab. Als Liganden kommen nicht weitere Cyclopentadienyl-Systeme in Frage. Geeignet sind mono- und dianionische Liganden wie sie beispielsweise für X beschrieben sind. Zusätzlich können auch noch Lewisbasen wie beispielsweise Amine, Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, Sulfide oder Phosphine an das Metallzentrum Cr gebunden sein.

Zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} können jeweils mit den sie tragenden Kohlenstoffatomen, einen Heterocyclus, bevorzugt Heteroaromaten bilden, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Schwefel enthält. Bevorzugt sind Heterocyclen und Heteroaromaten mit einer Ringgröße von 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für 5-Ring Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 1,2-Dihydrofuran, Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, 3-Isothiazol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind Pyridin, Phosphabenzol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin oder 1,2,3-Triazin. Die 5-Ring und 6-Ring Heterocyclen können hierbei auch durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Dialkylamid, Alkylarylamid, Diarylamid, Alkoxy oder Aryloxy substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind Indol, Indazol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzothiazol, Benzoxazol oder Benimidazol. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind Chroman, Benzopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, 1,10-Phenanthrolin oder Chinolizin. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1. Auflage, VEB, Weinheim 1979 entnommen. Die Heterocyclen/Heteroaromaten sind mit dem Cyclopentadienyl-Grundgerüst über eine C-C-Doppelbindung des Heterocyclus/Heteroaromaten kondensiert. Heterocyclen/Heteroaromaten mit einem Heteroatom sind bevorzugt 2,3- oder b- anneliert.

Cyclopentadienylsystemen Cp mit einem kondensierten Heterocyclus sind beispielsweise Thiapentalen, 2-Methylthiapentalen, 2-Ethylthiapentalen, 2-Isopropylthiapentalen, 2-n-Butylthiapentalen, 2-tert.-Butylthiapentalen, 2-Trimethylsilylthiapentalen, 2-Phenylthiapentalen, 2-Naphthylthiapentalen, 3-Methylthiopentalen, 4-Phenyl-2,6-dimethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diisopropyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-n-butyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-trimethylsilyl-1-thiopentalen, Azapentalen, 2-Methylazapentalen, 2-Ethylazapentalen, 2-Isopropylazapentalen, 2-n-Butylazapentalen, 2-Trimethylsilylazapentalen, 2-Phenylazapentalen, 2-Naphthylazapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-azapentalen, 1-tert.-Butyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, Oxapentalen, Phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-phosphapentalen, 1-Phe-

nyl-2,5-di-n-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-phosphapentalen, 1-Methyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-tert.-Butyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 7-Cyclopenta[1,2]thiophen[3,4]cyclopentadiene oder 7-Cyclopenta[1,2]pyrrol[3,4]cyclopentadiene.

5

In weiteren bevorzugten Cyclopentadienylsystemen Cp bilden die vier Reste R^{1A} - R^{4A} , also zweimal je zwei vicinale Reste zusammen, zwei Heterocyclen, insbesondere Heteroaraomaten aus. Die heterocyclischen Systeme sind gleich wie weiter oben näher ausgeführt. Cyclopentadienylsysteme Cp mit zwei kondensierten Heterocyclen sind beispielsweise 7-Cyclopentadithiophen, 10 7-Cyclopentadipyrrol oder 7-Cyclopentadiphosphol.

15

Die Synthese derartiger Cyclopentadienylsysteme mit ankondensiertem Heterocyclus ist beispielsweise in der Eingangs erwähnten WO 98/22486 beschrieben. In "metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, sind von Ewen et al., S.150 ff weitere Synthesen dieser Cyclopentadienylsysteme beschrieben.

20

25

30

35

40

Durch die Variation der Substituenten R^{1A} - R^{4A} , kann ebenfalls Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der Metallkomplexe genommen werden. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomere, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomere, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^{1A} bis R^{4A} kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^{1A} - R^{4A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{1A} bis R^{4A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^{1A} - R^{4A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Des weiteren kann R^{1A} -

R^{4A} Amio oder Alkoxy sein, wie beispielsweise Dimethylamio, N-Pyrolidinyl, Picolinyl, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy. Als Si-organische Substituenten SiR^{11A}_3 kommen für R^{11A} die gleichen c-organischen Reste, wie in diesem Absatz für R^{1A} - R^{4A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{11A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B.

- 5 Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Diese SiR^{11A}_3 Reste können auch über einen Sauerstoff oder Stickstoff an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden sein, wie beispielsweise Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Butyldimethylsilyloxy, Tributylsilyloxy oder Tritert.butylsilyloxy. Bevorzugt Reste R^{1A} - R^{4A} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-
- 10 Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

- 15 Beispiele für derartige Cyclopentadienylsysteme (ohne die Gruppe -Z-A-, diese sitzt hierbei bevorzugt in der 1-Position) sind 3-Methylcyclopentadienyl, 3-Ethylcyclopentadienyl, 3-Isopropylcyclopentadienyl, 3-tert. Butylcyclopentadienyl, Di-, wie z.B. Tetrahydroindenyl, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl oder 3-Methyl-5-tert. Butylcyclopentadienyl, Tri-, wie z.B. 2,3,5-Trimethylcyclopentadienyl oder Tetraalkylcyclopentadienyl, wie z.B. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl.

20

Des weiteren sind auch solche Verbindungen bevorzugt in denen zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} , insbesondere R^{1A} mit R^{2A} und /oder R^{3A} mit R^{4A} ein cyclisches kondensiertes Ringsystem, insbesondere ein C_6 -Ring System, besonders bevorzugt ein aromatisches C_6 -Ring-System, ausbilden, also zusammen mit dem Cyclopentadienylsystem C_5 -Ring, z.B. ein unsubstituiertes

25 oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl-, Fluorenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden, wie beispielsweise Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Ethylindenyl, 2-Isopropylindenyl, 3-Methylindenyl, Benzindenyl oder 2-Methylbenzindenyl. Insbesondere bilden R^{1A} mit R^{2A} zusammen mit dem Cyclopentadienylsystem ein substituiertes oder unsubstituiertes Indenylsystem.

- 30 Das kondensierte Ringsystem kann dabei weitere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{11A}_2 , $N(SiR^{11A}_3)_2$, OR^{11A} , $OSiR^{11A}_3$ oder SiR^{11A}_3 tragen, wie z.B. 4-Methylindenyl, 4-Ethylindenyl, 4-Isopropylindenyl, 5-Methylindenyl, 4-Phenylindenyl, 5-Methyl-4-phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl oder 4-Naphthylindenyl.

35

Bevorzugte Substituenten R^{1A} - R^{4A} sind die weiter oben beschriebenen C-organischen Substituenten und die C-organischen Substituenten, welche ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden, sowie insbesondere deren bevorzugte Ausführungsformen.

40

Wie auch bei den Metallocenen können die Monocyclopentadienylkomplexe A) chiral sein. So kann einerseits einer der Substituenten R^{1A} - R^{4A} des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber das Cyclopentadienylsystem Cp selbst kann enantiotop sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird (zum Formalismus der Chiralität bei Cyclopentadienylverbindungen siehe R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

Als C-organische Substituenten R^{5A} - R^{6A} der Verknüpfung Z kommen beispielsweise folgende in Betracht: Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cycloooktadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei die organischen Reste R^{5A} und R^{6A} auch zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können oder auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom und Alkyl oder Aryl substituiert sein können.

Als Si-organische Substituenten SiR^{11A}_3 kommen für R^{11A} die gleichen Reste, wie oben näher ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{11A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tri-tert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

Die Reste R^{5A} und R^{6A} können gleich oder verschieden sein. Bevorzugt Reste R^{5A} und R^{6A} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl.

Die Verbrückung Z zwischen dem Cyclopentadienylsystem Cp und dem Heteroaromat A ist eine organische, bevorzugt divalente Verbrückung. Bevorzugt ist Z eine Gruppe $CR^{5A}R^{6A}$. Ganz besonders bevorzugt ist Z neben dem kondensierten Heterocyclus oder ankondensierten Aromaten an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Ist also der Heterocyclus oder Aromat in der 2,3-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts kondensiert, so sitzt Z bevorzugt in der 1- oder 4-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts.

A ist ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches, sechsgliedriges Ringsystem mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil der an Z gebunden ist, insbesondere 2-Pyridyl oder 2-Chinoly. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis fünf Stickstoffatome enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinoly, 3-Cinnoly, 2-Chinazoly, 4-Chinazoly, 2-Chinoxaly, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl.

A kann dabei inter- oder intramolekular an das Metall M binden. Bevorzugt ist A intramolekular an M gebunden. Die synthetische Anbindung von A an den Cyclopentadienyling kann z.B. in Analogie zu M. Enders et. al. In Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 durchgeführt werden.

Als C-organische Substituenten R^{7A}-R^{10A} in A kommen beispielsweise folgende in Betracht: Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei je zwei vicinale Reste R^{7A} bis R^{10A} auch zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können oder auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom und Alkyl oder Aryl substituiert sein können. Bevorzugt sind R^{7A}-R^{10A} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl. Als Si-organische Substituenten SiR^{11A}₃ kommen für R^{11A} die gleichen Reste, wie oben näher ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{11A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tertiärbutylysilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

Insbesondere sind 0 oder 1 E^{1A}-E^{4A} in A gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A ein 2-Pyridyl, 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-

Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl, 3-Pyridazyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethyl-2-Pyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl oder 3-Methyl-2-Chinoxalyl.

5

Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3. Die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Chromchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

10

In dem erfindungsgemässen Verfahren sind Monocyclopentadienylkomplexen A) der allgemeinen Formel $(Cp-Z-A)CrX_k$ (Ia) bevorzugt, worin die Variablen Cp, Z und A die obigen Bedeutungen besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und:

15

X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^1R^2 , OR^1 , SR^1 , SO_3R^1 , $OC(O)R^1$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen ist,

20

R^1 - R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^3_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R^1 - R^2 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

25

R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest ist und je zwei Reste R^3 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

30

k 1, 2, oder 3 ist.

Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für Cp, Z, und A gelten auch einzeln und in Kombination für diese bevorzugten verwendeten Monocyclopentadienylkomplexe A).

35

Die Liganden X ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Monocyclopentadienylkomplexe verwendet werden, können aber auch nachträglich noch variiert werden. Als Liganden X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X

40

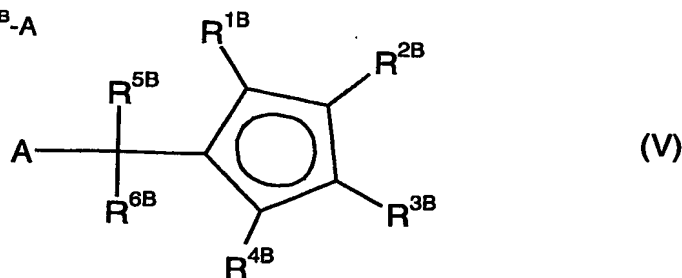
dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ genannt werden.

- 5 Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignete Liganden X. Durch Variation der Reste R^1 und R^2 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Als C-organische Substituenten R^1 - R^2 kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl,
- 10 n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclo-
- 15 hexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B.
- 20 Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch R^1 mit R^2 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^3_3 kommen für R^3 die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^2 näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^3 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Be-
- 25 tracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^1 und R^2 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine
- 30 besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

Die Anzahl k der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Chroms ab. Die Zahl k kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom liegt sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 verwendet.

Es wurden weiterhin Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend

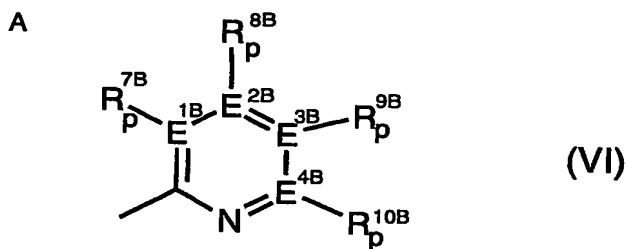
- A') mindestens einen Monocyclopentadienylkomplex A') der folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $(\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}-\text{A})\text{Cr}$ (IV) enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:



ist, wobei

$\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{4\text{B}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $\text{NR}^{5\text{A}}_2$, $\text{N}(\text{SiR}^{11\text{B}}_3)_2$, $\text{OR}^{11\text{B}}$, $\text{OSiR}^{11\text{B}}_3$, $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$, $\text{BR}^{11\text{B}}_2$ wobei die organischen Reste $\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{4\text{B}}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $\text{R}^{1\text{B}}-\text{R}^{4\text{B}}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$\text{R}^{5\text{B}}, \text{R}^{6\text{B}}$ Wasserstoff oder Methyl ist,



ist, wobei

$\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$ Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$ bedeutet, wobei die organischen Reste $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{1B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{1B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

5

p 0 ist, wenn E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn E^{1B} - E^{4B} gleich Kohlenstoff bedeutet und

10

wobei mindestens ein R^{7B} - R^{10B} ein C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 ist, wobei die organischen Reste R^{7B} - R^{10B} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{7B} - R^{10B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können oder wobei mindestens ein E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff ist,

15

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen und

20

D) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

25

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe A') enthalten das Strukturelement der allgemeinen Formel $(Cp-CR^{5B}R^{6B}-A)Cr$ (IV), wobei die Variablen die obige Bedeutung besitzen. An das Metallatom M können daher durchaus noch weitere Liganden gebunden sein. Die Anzahl weiterer Liganden hängt beispielsweise von der Oxidationsstufe des Metallatoms ab. Als Liganden kommen nicht weitere Cyclopentadienyl-Systeme in Frage. Geeignet sind mono- und dianionische Liganden wie sie beispielsweise für X beschrieben sind. Zusätzlich können auch noch Lewisbasen wie beispielsweise Amine, Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, Sulfide oder Phosphine an das Metallzentrum M gebunden sein.

30

Durch die Variation der Substituenten R^{1B} - R^{4B} , kann beispielsweise Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der Metallkomplexe genommen werden. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms Cr für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^{1B} bis R^{4B} kann daher in weiten Bereichen

40

variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^{1B} - R^{4B} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cycloooktadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{1B} bis R^{4B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^{1B} - R^{4B} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Des weiteren kann R^{1B} - R^{4B} Amio oder Alkoxy sein, wie beispielsweise Dimethylamio, N-Pyrrolidiny, Picolinyl, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy. Als Si-organische Substituenten SiR^{11B}_3 kommen für R^{11B} die gleichen Reste in Betracht, wie oben für die C-organischen Reste R^{1B} - R^{4B} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{11B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tri-tert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Diese SiR^{11B}_3 Reste können auch über einen Sauerstoff oder Stickstoff an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden sein, wie beispielsweise Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Butyldimethylsilyloxy, Tributylsilyloxy oder Tri-tert.butylsilyloxy. Bevorzugt Reste R^{1B} - R^{4B} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Beispiele für derartige Cyclopentadienylsysteme (ohne die Gruppe $-CR^{5B}R^{6B}-A-$, diese sitzt hierbei bevorzugt in der 1-Position) sind 3-Methylcyclopentadienyl, 3-Ethylcyclopentadienyl, 3-Isopropylcyclopentadienyl, 3-tert.Butylcyclopentadienyl, Di-, wie z.B. Tetrahydroindenyl, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl oder 3-Methyl-5-tert.Butylcyclopentadienyl, Tri-, wie z.B. 2,3,5-Trimethylcyclopentadienyl oder Tetraalkylcyclopentadienyl, wie z.B. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl.

Des weiteren sind auch solche Verbindungen bevorzugt in denen zwei vicinale Reste R^{1B} - R^{4B} , insbesondere R^{1B} mit R^{2B} und /oder R^{3B} mit R^{4B} ein cyclisches kondensiertes Ringsystem, insbe-

- sondere ein C₆-Ring System, besonders bevorzugt ein aromatisches C₆-Ring-System, ausbilden, also zusammen mit dem Cyclopentadienylsystem C₅-Ring, z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl-, Fluorenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden, wie beispielsweise Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Ethylindenyl, 2-Isopropylindenyl, 3-Methylindenyl, Benzindenyl oder 2-Methylbenzindenyl. Insbesondere bilden R^{1B} mit R^{2B} zusammen mit dem Cyclopentadienylsystem ein substituiertes oder unsubstituiertes Indenylsystem.

- Das kondensierte Ringsystem kann dabei weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{11B}₂, N(SiR^{11B}₃)₂, OR^{11B}, OSiR^{11B}₃ oder SiR^{11B}₃ tragen, wie z.B. 4-Methylindenyl, 4-Ethylindenyl, 4-Isopropylindenyl, 5-Methylindenyl, 4-Phenylindenyl, 5-Methyl-4-phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl oder 4-Naphthylindenyl.

- Wie auch bei den Metallocenen können die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe chiral sein. So kann einerseits einer der Substituenten R^{1B}-R^{4B} des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber das Cyclopentadienylsystem Cp selbst kann enantiotop sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird (zum Formalismus der Chiralität bei Cyclopentadienylverbindungen siehe R. Haltermann, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

- Die Verbrückung -CR^{5B}R^{6B}- zwischen dem Cyclopentadienylsystem Cp und dem Heteroaromat A ist eine organische divalente Verbrückung. -CR^{5B}R^{6B}- kann -CH₂-, -CHCH₃-, oder -C(CH₃)₂- sein. Bevorzugt ist -CR^{5B}R^{6B}- gleich -CH₂- oder -CHCH₃- und besonders bevorzugt -CH₂-. Ganz besonders bevorzugt ist -CR^{5B}R^{6B}- neben dem kondensierten Heterocyclus oder ankondensierten Aromaten an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Ist also der Heterocyclus oder Aromat in der 2,3-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts kondensiert, so sitzt -CR^{5B}R^{6B}- bevorzugt in der 1- oder 4-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts.

- Als C-organische Substituenten R^{7B}-R^{10B} in A kommen beispielsweise folgende in Betracht: Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie

z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei je zwei vicinale Reste R^{7B} bis R^{10B} auch zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können oder auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom und Alkyl oder Aryl substituiert sein können. Bevorzugt sind R^{7B} - R^{10B} Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl. Als Si-organische Substituenten SiR^{11B}_3 kommen für R^{11B} die gleichen Reste, wie oben näher für R^{11A} ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{11B} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritertert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

10

A ist ein substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches, sechsgliedriges Ringsystem mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil der an $-CR^{5B}R^{6B}$ - gebunden ist oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches, sechsgliedriges Ringsystem mit 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil der an $-CR^{5B}R^{6B}$ - gebunden ist, insbesondere ein 2-Chinolyl oder substituiertes 2-Pyridyl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche zwei bis fünf Stickstoffatome enthalten können, sind 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 2-Chinoxalyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazolyl.

15

20

25

A kann dabei inter- oder intramolekular an das Chrom binden. Bevorzugt ist A intramolekular an Cr gebunden. Die synthetische Anbindung von A an den Cyclopentadienylring kann z.B. in Analogie zu P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 durchgeführt werden.

30

Insbesondere ist 1 E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A ein 3-Pyridazolyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethyl-2-Pyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl oder 3-Methyl-2-Chinoxalyl.

35

Des weiteren sind Monocyclopentadienylkomplexe bevorzugt, worin alle E^{1B} - E^{4B} Kohlenstoff sind und wobei mindestens ein, bevorzugt ein R^{7B} - R^{10B} gleich C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 ist. Besonders bevorzugt ist A ein 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl oder 6-Benzyl-2-Pyridyl.

40

Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3. Die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Chromchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

5

Der Monocyclopentadienylkomplex A') kann als monomere, dimere oder trimere Verbindung vorliegen. Dabei können z.B. ein oder mehrere Liganden X zwei Metallzentren M verbrücken.

10 Von den erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexen A') sind solche der allgemeinen Formel $(Cp-CR^{5B}R^{6B}-A)CrX_k$ (VII) bevorzugt, worin die Variable $Cp-CR^{5B}R^{6B}-A$ die obigen Bedeutungen besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und:

15 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^1R^2 , OR^1 , SR^1 , SO_3R^1 , $OC(O)R^1$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen ist,

20 R^1-R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^3_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^1-R^2 auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R^1-R^2 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

25 R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest ist und je zwei Reste R^3 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

k 1, 2, oder 3 ist.

30 Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für $Cp-CR^{5B}R^{6B}-A$ gelten auch einzeln und in Kombination für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe A').

35 Die Liganden X ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Monocyclopentadienylkomplexe A') verwendet werden, können aber auch nachträglich noch variiert werden. Als Liganden X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat,

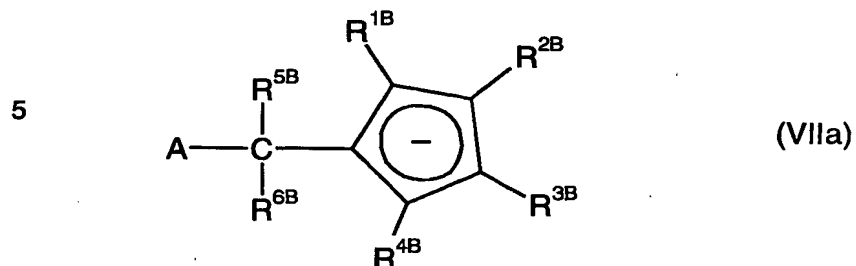
40

BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ genannt werden.

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignete Liganden X. Durch Variation der Reste R^1 und R^2 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Als C-organische Substituenten R^1 - R^2 kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch R^1 mit R^2 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^1 - R^2 auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^3_3 kommen für R^3 die gleichen Reste, wie oben für R^1 - R^2 näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^3 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^1 und R^2 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

Die Anzahl k der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Chroms ab. Die Zahl k kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom liegt sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 verwendet.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Darstellung von Cyclopentadienylsystem-Anionen der Formel (VIIa) gefunden,



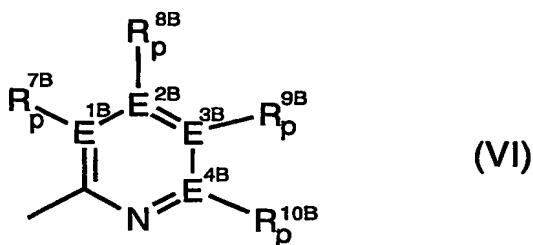
10 worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

$R^{1B}-R^{4B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{5A}_2 , $N(SiR^{11B}_3)_2$, OR^{11B} , $OSiR^{11B}_3$, SiR^{11B}_3 , BR^{11B}_2 wobei die organischen Reste $R^{1B}-R^{4B}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1B}-R^{4B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

15

R^{5B}, R^{6B} Wasserstoff oder Methyl ist,

20 A



25

ist, wobei

$E^{1B}-E^{4B}$ Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$R^{7B}-R^{10B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

30

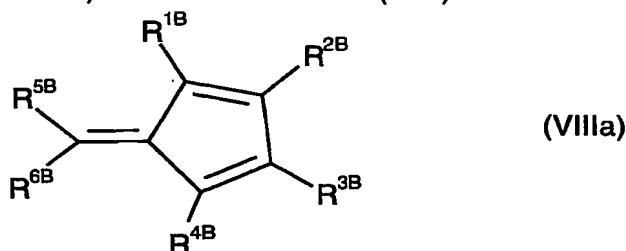
35

R^{11B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{11B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

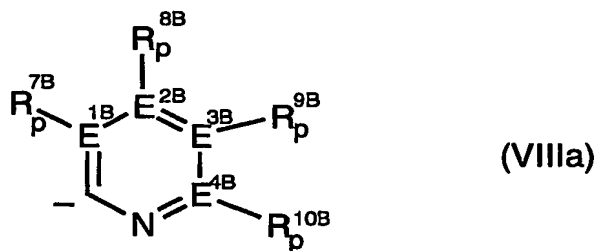
40

p 0 ist, wenn $E^{1B}-E^{4B}$ gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn $E^{1B}-E^{4B}$ gleich Kohlenstoff bedeutet und

- 5 wobei mindestens ein $R^{7B}-R^{10B}$ ein C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 ist, wobei die organischen Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können oder wobei mindestens ein $E^{1B}-E^{4B}$ gleich Stickstoff ist,
- 10 dadurch gekennzeichnet daß, es folgenden Schritt a) umfaßt, wobei in Schritt a) ein Fulven der Formel (VIIIa)



mit einem A^-- -Anion der Formel (VIIIa)



umgesetzt wird, worin die Variablen jeweils die obige Bedeutung haben.

Die Variablen und ihre bevorzugten Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben.

Fulvene sind seit langem bekannt und können beispielsweise nach Freiesleben, Angew. Chem.

75 (1963), S. 576 hergestellt werden.

Das Cyclopentadienylsystem-Anion (VIIa) hat als Gegenkation das Kation des A^-- -Anion. Dies ist in der Regel ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente, welches weitere Liganden tragen kann. Besonders bevorzugt sind Lithium, Natrium oder Kalium-Kationen, welche auch neutrale Liganden wie Amine oder Ether tragen können und Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kation, welche ebenfalls weitere neutrale Liganden tragen können, insbesondere Lithium-, Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kationen.

Das A^-- -Anion wird dabei üblicherweise durch Metall-Halogen austausch von A-Halogen mit einer Alkylmetall-Verbindung, welche ein Metall der Gruppen 1 oder 2 enthält, insbesondere Lithium-,

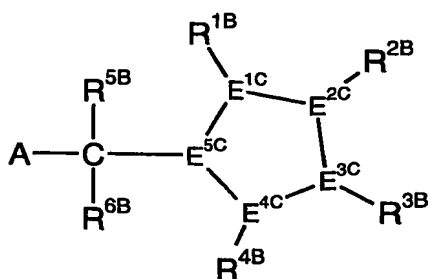
Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kationen erhalten. Geeignet sind beispielsweise Lithiumalkyle, Magnesiumalkyle, Magnesium(alkyl)halogenide, oder Gemische davon. Das molare Verhältnis von Alkylmetall-Verbindung zu A-Halogen ist dabei üblicherweise im Bereich von 0,4:1 bis 100:1, bevorzugt im Bereich 0,9:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1. Beispiele für derartige Reaktionen sind unter anderem von Furukawa et al. in Tet. Lett. 28 (1987), 5845 beschrieben. Als Lösungsmittel können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Der Halogen-Metall-Austausch kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, insbesondere von -80 bis 100°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Besonders bevorzugte A⁻-Systeme sind 2-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 2-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 2-Chinazolyl oder 4-Chinazolyl.

Das nach Metall-Halogen-Austausch entstandene A⁻-Anion kann isoliert oder bevorzugt ohne weitere Isolierung mit dem Fulven (VIIIa) umgesetzt werden. Als Lösungsmittel zur weiteren Reaktion können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Deprotonierung kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, bevorzugt von -80 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 60°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Das so erhaltene Cyclopentadienylsystem-Anionen (VIIa) kann dann weiter mit der entsprechenden Übergangsmetallverbindung, z.B. mit Chromtrichlorid-Tris(Tetrahydrofuran), zum entsprechenden Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden.

Des weiteren wurde eine Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadiensystemen der Formel (VIIb) gefunden,



(VIIb)

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

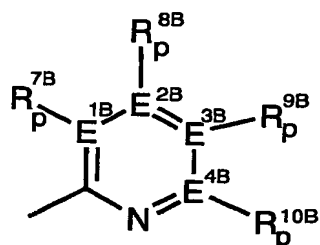
- $E^{1C}-E^{5C}$ Kohlenstoff, wobei jeweils vier benachbarte $E^{1C}-E^{5C}$ ein konjugiertes Diensystem bilden und das verbleibende der $E^{1C}-E^{5C}$ zusätzlich einen Wasserstoff trägt,
- 5 $R^{1B}-R^{4B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{5A}_2 , $N(SiR^{11B}_3)_2$, OR^{11B} , $OSiR^{11B}_3$, SiR^{11B}_3 , BR^{11B}_2 wobei die organischen Reste $R^{1B}-R^{4B}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1B}-R^{4B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

10

R^{5B}, R^{6B} Wasserstoff oder Methyl ist,

A

15



(VI)

ist, wobei

- 20 $E^{1B}-E^{4B}$ Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$R^{7B}-R^{10B}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

25

- 30 R^{11B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{11B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

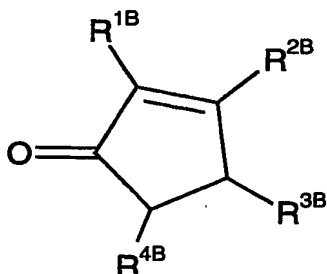
- 35 p 0 ist, wenn $E^{1B}-E^{4B}$ gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn $E^{1B}-E^{4B}$ gleich Kohlenstoff bedeutet und

wobei mindestens ein $R^{7B}-R^{10B}$ ein C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 ist, wobei die organischen

- 40 Reste $R^{7B}-R^{10B}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-

C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{7B} - R^{10B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können oder wobei mindestens ein E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff ist, dadurch gekennzeichnet, dass es den folgenden Schritt enthält:

- 5 a') die Umsetzung eines $A-CR^{5B}R^{6B}$ -Anions mit einem Cyclopentenon-System der Formel (IX)



(IX)

, worin die Variablen die obige Bedeutung haben.

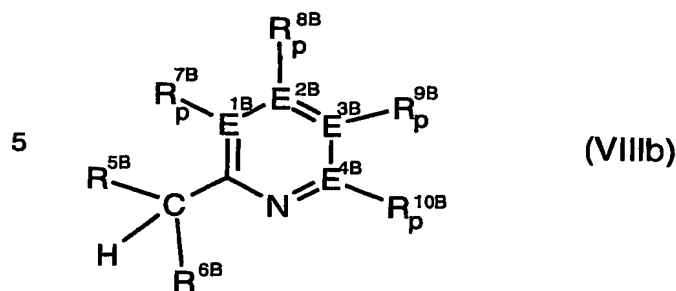
- 15 Die Variablen und deren bevorzugte Ausführungsformen wurden weiter oben beschrieben und gelten auch in diesem Verfahren.

Das Kation des $A-CR^{5B}R^{6B}$ -Anions ist in der Regel ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente, welches weitere Liganden tragen kann. Besonders bevorzugt sind Lithium, Natrium oder Kalium-Kationen, welche auch neutrale Liganden wie Amine oder Ether tragen können und Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kation, welche ebenfalls weitere neutrale Liganden tragen können.

- 25 Das $A-CR^{5B}R^{6B}$ -Anion wird dabei üblicherweise durch Deprotonierung von $A-CR^{5B}R^{6B}H$ erhalten. Dazu können starke Basen, wie beispielsweise Lithiumalkyle, Natrihydrid, Natriumamide, Natriumalkoxide, Natriumalkyle, Kaliumhydrid, Kaliumamide, Kaliumalkoxide, Kaliumalkyle, Magnesiumalkyle, Magnesium(alkyl)halogenide, oder Gemische davon eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Base zu $A-CR^{5B}R^{6B}H$ ist dabei üblicherweise im Bereich von 0,4:1 bis 100:1, bevorzugt im Bereich 0,9:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1. Beispiele für derartige Deprotonierungen sind in L. Brandsma, Preparative polar organometallic chemistry 2, S.133-142 beschrieben.

- Als Lösungsmittel im Deprotonierungsschritt können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Deprotonierung kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, insbesondere von -80 bis 100°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Bevorzugt ist $A-CR^{5B}R^{6B}H$ insbesondere eine Gruppe der Formel (VIIIb)



10 , worin die Variablen die obige Bedeutung haben.

Die $CR^{5B}R^{6B}H$ -Gruppe sitzt bevorzugt in ortho-Position zu einem Stickstoffatom von A. Bevorzugt ist $A-CR^{5B}R^{6B}H$ 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,3-Cycloheptenopyridin, 5-Ethyl-2-Methylpyridin, 2,4,6-Collidin, 3-Methylpyridazin, 4-Methylpyrimidin, 4,6-Dimethylpyrimidin, 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,5-Dimethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, Tetrahydrochinoxalin, Tetramethylpyrazin, Chinaldin, 2,4-Dimethylchinolin, 2,6-Dimethylchinolin, 2,7-Dimethylchinolin, 2-Methylchinoxalin, 2,3-Dimethylchinoxalin oder Neocuproin.

20 Das nach Deprotonierung entstandene $A-CR^{5B}R^{6B-}$ -Anion kann isoliert oder bevorzugt ohne weitere Isolierung mit dem Cyclopentenon (IX) umgesetzt werden. Als Lösungsmittel zur weiteren Reaktion können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon.

25 Die Reaktion mit dem Cyclopentenon (IX) kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, bevorzugt von -80 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 60°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

30 Das durch die Reaktion des $A-CR^{5B}R^{6B-}$ -Anion mit dem Cyclopentenon (IX) entstandene Cyclopentenolat wird üblicherweise vor der Entwässerung protoniert. Das kann beispielsweise durch geringe Mengen an Säure, wie beispielsweise HCl, oder durch wässrige Aufarbeitung erfolgen. Anschliessend wird das so erhaltene Zwischenprodukt, ein Cyclopentenol, dehydratisiert. Dies wird oft unter Zugabe katalytischer Mengen an Säure, wie HCl oder p-Toluolsulfonsäure oder Jod durchgeführt. Die Entwässerung kann bei Temperaturen von -10 bis +160°C, bevorzugt von 0 bis 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C ausgeführt werden. Als Lösungsmittel können beispielsweise aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutyl-

40

ether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Besonders gut geeignet sind Toluol oder Heptan. Oftmals werden für die Entwässerung auch Wasserabscheider benutzt.

- 5 Diese Methode zur Darstellung der Cyclopentadiensysteme (VIIb) ist besonders günstig, da sie mit einfachen Ausgangsstoffen erfolgt und gute Ausbeuten ergibt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte (dehydratisierung in Exostellung) können durch die weiteren Umsetzungen zu Monocyclopentadienylkomplex einfach abgetrennt werden. Das so erhaltene Cyclopentadiensystem (VIIb) kann dann nach den üblichen Methoden deprotoniert werden, beispielsweise mit Kaliumhydrid oder n-Butyllithium, und weiter mit der entsprechenden Übergangsmetallverbindung, z.B. Chromtrichlorid-Tris(Tetrahydrofuran), zum entsprechenden Monocyclopentadienylkomplex (A') umgesetzt werden. Die Nebenprodukte gehen keine dieser Reaktionen ein. Des weiter kann Cyclopentadiensystem (VIIb) auch direkt beispielsweise mit Chromamiden zum Monocyclopentadienylkomplex (A') umgesetzt werden in Analogie zum Verfahren in EP-A-742 046. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können allein oder mit weiteren Komponenten als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet werden.

- 20 Damit die Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger B) aufgebracht werden. Weiterhin weisen die geträgerten Monocyclopentadienylkomplexe eine hohe Produktivität auf. Die Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') können daher optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger B) immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dadurch können beispielsweise Reaktorablagerungen vermieden werden und die Polymermorphologie gesteuert werden. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate, Hydrotalcite und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen oder polar funktionalisierte Polymere, wie beispielsweise Copolymere von Ethen und Acrylester, Acrolein oder Vinylacetat verwendet.

- 30 Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend einen Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') und mindestens eine aktivierende Verbindung C), welches zusätzlich eine Trägerkomponente B) enthält.

- 35 Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem A) bzw. A') mit einer Trägerkomponente B) umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') und der aktivierenden Verbindung C) beliebig. Der Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') und die aktivierende Verbindung C) können unabhängig voneinander, z.B. nacheinander oder gleichzeitig fixiert werden. So kann zuerst die Trägerkomponente B) mit dem oder den aktivierenden
- 40

Verbindungen C) oder auch zuerst das Kontaktieren der Trägerkomponente B) mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') mit einer oder mehreren Aktivierenden Verbindungen C) vor der Durchmischung mit dem Träger B) ist möglich. In einer möglichen Ausführungsform kann der Metallkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Die Immobilisierung wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen und getrocknet werden. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist aber möglich.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens einer der Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Monocyclopentadienylkomplex-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf der Trägerkomponente B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') in Kontakt zu bringen.

Als Trägerkomponente B) werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente B) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, wie Montmorillonot, Mica oder Glimmer, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin oder polar funktionalisiertes Polymer) sein.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spe-

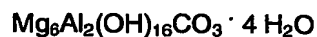
zifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 150 µm.

- Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbier-
- 5 tem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die ge-
- 10 wünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl₄, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.
- 15 Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH₄SiF₆ oder anderen Fluorierungsmitteln zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.
- 20 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktio-
- 25 nalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrol, Polyethylen oder Polypropylen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.
- Geeignete anorganische Oxide als Trägerkomponente B) finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide
- 30 umfassen Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silizium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, CaO, AlPO₄, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ oder Mischungen davon.
- 35 Als feste Trägermaterialien B) für Katalysatoren für die Olefinpolymerisation werden bevorzugt Kieselgele verwendet, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühgetrocknete Kieselgele, bei denen es sich um sphärische Agglomerate aus kleineren
- 40 granulären Partikel, den sogenannten Primärpartikeln, handelt. Die Kieselgele können dabei vor

ihrer Verwendung getrocknet und/oder calciniert werden.

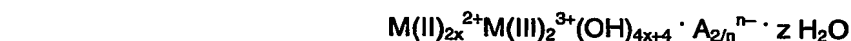
Ebenfalls bevorzugte Träger B) sind Hydrotalcite und calcinierte Hydrotalcite. In der Mineralogie wird als Hydrotalcit ein natürliches Mineral mit der Idealformel

5



bezeichnet, dessen Struktur sich von derjenigen des Brucits $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ableitet. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden.

Entsprechende Schichtstrukturen finden sich nicht nur bei Magnesium–Aluminium–Hydroxiden, sondern allgemein bei schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxiden der allgemeinen Formel



20

in der M(II) ein zweiwertiges Metall wie Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und M(III) ein dreiwertiges Metall wie Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr ist, x für Zahlen von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten, A für ein interstitielles Anion und n für die Ladung des interstitiellen Anions steht, die von 1 bis 8, üblicherweise von 1 bis 4 betragen kann und z eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4 bedeutet. Als interstitielle Anionen kommen organische Anionen wie Alkoholanionen, Alkylethersulfate, Arylethersulfate oder Glykolethersulfate, anorganische Anionen wie insbesondere Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Chlorid, Sulfat oder $\text{B}(\text{OH})_4^-$ oder Polyoxometallanionen wie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ oder $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ in Betracht. Es kann sich jedoch auch um eine Mischung mehrerer solcher Anionen handeln.

30

Dementsprechend sollen alle derartigen schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxide als Hydrotalcite im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden.

Aus Hydrotalciten lassen sich durch Calcinieren, d.h. Erwärmen, die sogenannten calcinierten Hydrotalcite herstellen, wodurch u.a. der gewünschte Gehalt an Hydroxylgruppen eingestellt werden kann. Weiterhin verändert sich auch die Struktur des Kristallaufbaus. Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 180°C . Bevorzugt ist eine Calcinierung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei Temperaturen von 250°C bis 1000°C und insbesondere von 400°C bis 700°C . Gleichzeitiges Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.

40

Beim Erhitzen geben die natürlichen oder synthetischen Hydrotalcite zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcinieren, wandeln sich die Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten Hydrotalciten noch OH-Gruppen oder interstitielle Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust. Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei 200°C in einem Trockenschrank und dann für 1 Stunde bei 950°C in einem Muffelofen erhitzt wird.

5

Bei den als Komponente B) eingesetzten calcinierten Hydrotalciten handelt es sich somit um Mischoxide der zwei- und dreiwertigen Metalle M(II) und M(III), wobei das molare Verhältnis von M(II) zu M(III) in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,75 bis 8 und insbesondere von 1 bis 4 liegt. Weiterhin können noch übliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise an Si, Fe, Na, Ca oder Ti und auch Chloride und Sulfate enthalten sein.

10

Bevorzugte calcinierte Hydrotalcite B) sind Mischoxide, bei denen M(II) Magnesium und M(III) Aluminium ist. Entsprechende Aluminium-Magnesium-Mischoxide sind von der Fa. Condea Chemie GmbH (jetzt Sasol Chemie), Hamburg unter dem Handelsnamen Puralox Mg erhältlich.

15

Bevorzugt sind weiterhin calcinierte Hydrotalcite, in denen die strukturelle Umwandlung nahezu oder vollständig abgeschlossen ist. Eine Calcinierung, d.h. eine Umwandlung der Struktur läßt sich beispielsweise anhand von Röntgendiffraktogrammen feststellen.

20

Die eingesetzten Hydrotalcite, calcinierten Hydrotalcite oder Kieselgele werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200 µm, vorzugsweise von 10 bis 150 µm, besonders bevorzugt von 15 bis 100 µm und insbesondere von 20 bis 70 µm eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10 cm³/g, bevorzugt von 0,2 bis 5 cm³/g, und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 50 bis 800 m²/g und insbesondere von 100 bis 600 m²/g auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration Monocyclopentadienylkomplexe im fertigen Katalysatorsystem 5 bis 200 µmol, bevorzugt 20 bis 100 µmol und besonders bevorzugt 25 bis 70 µmol pro g Träger B) beträgt.

25

30

Die Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') sind für sich teilweise nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente C), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Weiterhin enthält das Katalysatorsystem daher optional als Komponente C) eine oder mehrere aktivierende Verbindungen, bevorzugt mindestens eine aktivierende Verbindung C).

35

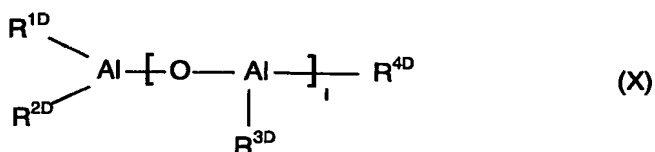
Geeignete Verbindungen C), die in der Lage sind, durch Reaktion mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') diesen in eine katalytisch aktive, bzw. aktivere Verbindung zu überführen,

40

sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewisausem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation.

- 5 Die Menge der zu verwendenden aktivierenden Verbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Metallkomplex A) bzw. A') zu aktivierender Verbindung C) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000.

- 10 Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI)



20

wobei R^{1D} - R^{4D} unabhängig voneinander eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Isobutylgruppe und I für eine ganze Zahl von 1 bis 40, bevorzugt 4 bis 25 steht.

- 25 Eine insbesondere geeignete Aluminoxanverbindung ist Methylaluminoxan.

- 30 Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch kontrollierte Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium, insbesondere Trimethylaluminium, mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß I als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, üblicherweise mit Aluminiumalkylen vorliegen. Als Komponente C) geeignete Aluminoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

- 35 Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Amidreste ersetzt sind.

40

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') und die Aluminioxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminioxanverbindungen einschliesslich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') im Bereich von 1:1 bis 2000:1, bevorzugt von 10:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 400:1, liegt.

Eine weitere Art von geeigneter aktivierender Komponente C) sind die sogenannten Hydroxyaluminioxane. Diese können beispielsweise durch Zugabe von 0,5 bis 1,2 Äquivalenten Wasser, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalenten Wasser pro Äquivalent Aluminium einer Alkylaluminiumverbindung, insbesondere Triisobutylaluminium, bei niedrigen Temperaturen, üblicherweise unter 0°C hergestellt werden. Derartige Verbindungen und ihre Verwendung in der Olefinpolymerisation sind beispielsweise in der WO 00/24787 beschrieben. Das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der Hydroxyaluminioxan-Verbindung und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 40:1. Bevorzugt wird eine Monocyclopentadienylmetall Dialkylverbindung A) bzw. A') eingesetzt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)



bevorzugt, in der

M^{2D} ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII), in der X^{1D} , X^{2D} und X^{3D} gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Geeignete Verbindungen C) werden bevorzugt aus der Reaktion von Aluminium oder Borverbindungen der Formel (XII) mit Wasser, Alkoholen, Phenolderivaten, Thiophenolderivaten oder Anilinderivaten dargestellt, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind

5 Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl. Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XII) mit Brønstedtsäuren sind insbesondere Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylalu-

10 minium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

In weiteren geeigneten Aluminium und Bor-Verbindungen der Formel (XII) ist R^{1D} eine OH Gruppe, wie beispielsweise in Boronsäuren und Borinsäuren, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(C_6F_5)_2BOH$, zu nennen sind.

15

Starke neutrale Lewisäuren, die sich als aktivierende Verbindungen C) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Penta-

20 fluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

Als ionische Verbindungen mit Lewis sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII)

25



(XIII)

geeignet, in denen

30

 M^{3D}

ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

 Q_1 bis Q_z

für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1-C_{28} -Alkoxy, C_6-C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

35

a

für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z

für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

40

d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, oder optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoffheterocyclus hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.

Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägoberfläche gebunden sein.

Weitere geeignete aktivierende Verbindungen C) sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20

Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente und besonders bevorzugt 1 bis 2 Äquivalente bezogen auf den Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A').

- 5 Geeignete aktivierende Verbindungen C) sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis-(pentafluorphenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

- 10 Es können auch Gemische aller zuvor genannten aktivierenden Verbindungen C) eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran oder ein Boroxin.

- 15 Vorzugsweise werden sowohl die Monocyclopentadienylkomplexe A) bzw. A') als auch die aktivierende Verbindungen C) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan oder Mischungen von diesen bevorzugt sind.

- 20 Des weiteren besteht die Möglichkeit eine aktivierende Verbindung C) einzusetzen, welche gleichzeitig als Träger B) verwendet werden kann. Derartige Systeme werden beispielsweise aus einem mit Zirkoniumalkoxid behandelten anorganischem Oxid und anschliessender Chlorierung z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

- 25 Das Katalysatorsystem kann als weitere Komponente D) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XX),



30

in der

M^G Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zink
insbesondere Li, Na, K, Mg, Bor, Aluminium oder Zn bedeutet,

35

R^{1G} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

40

R^{2G} und R^{3G} Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

oder Alkoxy mit C₁–C₁₀–Alkyl oder C₆–C₁₅–Aryl,

r^G eine ganze Zahl von 1 bis 3

5 und

s^G und t^G ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r^G + s^G + t^G$ der Wertigkeit von M^G entspricht,

10 enthalten, wobei die Komponente D) üblicherweise nicht identisch mit der Komponente C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XX) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen M^G Lithium, Magnesium, Bor oder Aluminium bedeutet und

15

R^{1G} für C₁–C₂₀–Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XX) sind Methyllithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, insbesondere n-Butyl-n-octylmagnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

25

Wenn eine Metallverbindung D) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^G aus Formel (XX) zu Übergangsmetall aus Monocyclopentadienylverbindung A) bzw. A') von 2000:1 bis 0,1:1, bevorzugt von 800:1 bis 0,2:1 und besonders bevorzugt von 100:1 bis 1:1 beträgt.

30

In der Regel wird die Metallverbindung D) der allgemeinen Formel (XX), als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Dabei kann die Metallverbindung D) beispielsweise zur Herstellung eines Katalysatorfeststoffes, enthaltend den Träger B) verwendet werden und/oder bei der oder kurz vor der Polymerisation zugegeben werden. Die verwendeten Metallverbindungen D) können dabei gleich oder verschieden sein. Es ist auch möglich, insbesondere dann, wenn der Katalysatorfeststoff keine aktivierende Komponente C) enthält, daß das Katalysatorsystem zusätzlich zum Katalysatorfeststoff eine oder

40

mehrere aktivierende Verbindungen C) enthält, die gleich oder verschieden von eventuell im Katalysatorfeststoff enthaltenden Verbindungen D) sind.

5 Bevorzugt wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mindestens eine der Komponenten A) bzw. A') und/oder C) auf dem Träger B) durch Physisorption oder auch durch eine chemische Reaktion, das bedeutet eine kovalente Anbindung der Komponenten, mit reaktiven Gruppen der Trägeroberfläche fixiert. Die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), Komponente A) bzw. A') und gegebenenfalls Komponente C) ist beliebig. Die Komponenten A) bzw. A') und C) können unabhängig voneinander oder auch gleichzeitig oder vor-

10 vermischt zu B) zugegeben werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') in einem geeigneten Lösungsmittel mit der aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei üblicherweise ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem gegebenenfalls vorbehandelten Träger B) in Kontakt gebracht, und das Lösungsmittel vollständig oder teilweise entfernt. Bevorzugt erhält man dann einen Feststoff in Form eines frei fließenden Pulvers. Beispiele für die technische Realisierung

20 des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Einer weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf dem Träger B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte aktivierende Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) bzw. A') in Kontakt zu bringen.

25 Die Komponente D) kann ebenfalls in beliebiger Reihenfolge mit den Komponenten A) bzw. A') und optional B) und C) umgesetzt werden. Der Monocyclopentadienylkomplex A) kann beispielsweise entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Komponenten C) und/oder D) in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Komponenten C) vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Komponenten C) und/oder D) nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-

30 100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Bevorzugt wird D) zuerst mit Komponente C) in Kontakt gebracht und danach mit den Komponenten A), bzw. A') und B) und eventuell weiterem C) wie weiter oben verfahren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird ein Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), bzw. A'), B) und C) wie weiter oben beschrieben dargestellt und dieser während, zu Beginn oder kurz vor der Polymerisation mit der Komponente D) in Kontakt gebracht. Bevorzugt wird D) zuerst mit dem zu polymerisierenden α -Olefin in Kontakt gebracht und anschliessend der Katalysatorfeststoff aus

40 den Komponenten A), bzw. A'), B) und C) wie weiter oben beschrieben, zugegeben.

Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkenen und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:1000, bevorzugt 1:1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung A) bzw. A') beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen, sind α -Olefine allgemein Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen, wobei der Kohlenwasserstoff auch funktionelle Gruppen mit Atomen der Gruppe 14 bis 17 des Periodensystems der Elemente tragen kann. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Acrolein, Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril oder Vinyl ester, beispielsweise Vinylacetat sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen welche nur Kohlenstoffatome enthalten, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden. Bevorzugt wird mindestens ein α -Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren α -Olefinen mit Ethen copolymerisiert werden. Bevorzugt werden Monomermischungen mit mindestens 50 mol-% Ethen verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Ethylen mit α -Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 350°C und unter Drücken von 0,5 bis 4000 bar kombinieren. Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es

kommen Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht.

- 5 Die Polymerisationen werden üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 350°C und unter Drücken von 0,5 bis 4000 bar bei mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung der Polymerisationen hängen üblicherweise von der Polymerisationsmethode ab. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000
10 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 320°C , insbesondere zwischen 220 und 290°C . Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C , vorzugsweise zwischen 70 und 120°C , eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise iso-Butan, oder Gemischen von Kohlenwasserstoffen oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -20 bis 115°C ,
20 der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden. Die Gasphasenpolymerisation wird i.a. im Bereich von 30 bis
25 125°C bei Drücken von 1 bis 50 bar durchgeführt.

- 30 Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zweiphasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des weiteren kann ein sogenannter Multizonenreaktor eingesetzt werden, worin zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft sind und das Polymer abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet wird, wobei die beiden Zonen
35 auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im Hostalen Verfahren. Auch eine parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich. Weiterhin
40 können bei den Polymerisationen auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übli-

che Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Ethylencopolymer kann auch Bestandteil einer Polymermischung sein. So können beispielsweise zwei oder drei verschiedene erfindungsgemässe Ethylencopolymere miteinander vermischt werden, die sich beispielsweise in der Dichte und/oder der Molmassenverteilung und/oder der Seitenkettenverzweigungsverteilung unterscheiden können. Sie können auch durch eine Kaskadenpolymerisation erzeugt werden.

Weitere geeignete Polymermischungen enthalten aus

- 10 (E) 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer der erfindungsgemässen Ethylencopolymeren und (F) 1 bis 99 Gew.-% eines Polymers, dass von (E) verschieden ist, wobei sich Gew.-% auf die Gesamtmasse der Polymermischung beziehen.

Insbesondere eignen sich Polymermischungen enthaltend

- 15 (E) 1 bis 99 Gew.-% eines der erfindungsgemässen Ethylencopolymeren, insbesondere 30 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% und (F) 1 bis 99 Gew.-% eines Polyolefins, dass von (E) verschieden ist, insbesondere 5 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, wobei sich Gew.-% auf die Gesamtmasse der Polymermischung beziehen.

- 20 Die Art der weiteren Polymerkomponenten (F) in der Mischung hängt von der Art der späteren Verwendung der Mischung ab. Die Mischung kann z.B. durch Blending von zusätzlich ein oder mehreren LLDPEs oder HDPEs oder LDPEs oder PPs oder Polyamiden oder Polyestern erfolgen. Andererseits kann die Polymermischung durch gleichzeitige Polymerisation mit einem Monocyclopentadienylkomplex und ein oder mehreren, ebenfalls für die Polymerisation von Olefinen aktiven Katalysatorsystemen erfolgen. Als Katalysatoren für die Herstellung der Blendpolymere bzw. zur gleichzeitigen Polymerisation sind hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, wobei hierunter insbesondere Metallkomplexe der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems der Elemente, enthaltend ein, zwei oder drei Cyclopentadienyl-, Indenyl- und/oder Fluorenylsysteme zu verstehen sind, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP A 0 416 815 oder EP A 0 420 436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO 9803559 A1) oder Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO 9827124 A1). Für die Mischung bestehend aus verschiedenen der erfindungsgemässen Polymeren kann aber auch ein anderer Chromkomplex A) verwendet werden. Die weiteren Polymerisationskatalysatoren können ebenfalls geträgert sein, auf ein und demselben oder verschiedenen Trägern.
- 30
- 35

- Das erfindungsgemäße Ethylencopolymer kann mit anderen Olefinpolymeren, insbesondere Ethylenhomo- und copolymeren auch Mischungen mit breiter oder bimodaler Molmassenverteilung bilden. Diese können einerseits durch die oben beschriebene gleichzeitige Anwesen-
- 40

heit eines weiteren für die Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysators oder durch nachträgliches Blenden der separat erhaltenen Polymerisate bzw. Copolymerisate.

- Die Blends, welche die erfindungsgemäßen Olefinopolymere enthalten, können auch noch zwei oder drei andere Olefinpolymere, bzw. copolymere beinhalten. Dies können z.B. LDPE's sein (blends davon sind z.B. in DE-A1-19745047 beschrieben), oder Polyethylenhomopolymere (Blends davon sind z.B. in EP-B-100843 beschrieben), LLDPE's (wie z.B. in EP-B-728160 oder WO-A-90/03414 beschrieben), LLDPE/LDPE (WO 95/27005 oder EP-B1-662989) Der beträgt mindestens 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Polymermischung.

- Die Ethylencopolymere, Polymermischungen und Blends können noch an sich bekannte Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie Verarbeitungsstabilisatoren, Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinflüsse, übliche Additive wie Gleitmittel, Antioxidationsmittel, Antiblockmittel und Antistatika, sowie gegebenenfalls Farbstoffe. Art und Menge dieser Zusatzstoffe sind dem Fachmann geläufig.

- Weiterhin hat sich herausgestellt, daß Beimischungen geringer Mengen von Fluorelastomeren oder thermoplastischer Polyester die Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere weiter verbessern können. Solche Fluorelastomere sind als Verarbeitungshilfsmittel als solche bekannt und im Handel z.B. unter den Handelsnamen Viton® und Dynamar® erhältlich (siehe z.B. auch US-A-3125547). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Polymermischung, zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch nachträglich noch modifiziert werden durch Grafting, Vernetzung, Hydrierung, Funktionalisierung oder andere Funktionalisierungsreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind.

- Die Herstellung der Polymerblends durch Mischen kann nach allen bekannten Verfahren erfolgen. Dies kann beispielsweise durch Zuführung der grießförmigen Komponenten zu einem Granulieraggregat, z.B. einem Zweischnellenknetter (ZSK), Farrelknetter oder Kobeknetter erfolgen. Weiterhin kann auch direkt eine Granulatmischung auf einer Folienherstellanlage verarbeitet werden.

- Die erfindungsgemäßen Polymere und Polymermischungen eignen sich z.B. hervorragend zur Herstellung von Folien auf Blasfolien- und Castfilmanlagen bei hohen Ausstoßleistungen. Die Folien aus den Polymermischungen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, hohe Schockfestigkeit und hohe Reißfestigkeit bei sehr guten optischen Eigenschaften, insbesondere Transparenz und Glanz aus. Sie eignen sich insbesondere für den Verpackungsbereich,

wie beispielsweise als Sieglefolien und sowohl für hochbeanspruchbare Schwertsackverpackungen, als auch für den Lebensmittelbereich. Weiterhin zeigen die Folien nur geringe Blockneigung und sind daher auch ohne oder mit nur geringen Gleit- und Antiblockmittelzusätzen maschinengängig.

5

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Ethylen-copolymere ebenfalls für die Herstellung von Fasern und Formkörpern, insbesondere für Rohre und vernetzbare Rohre. Sie sind ebenfalls geeignet für Blasformen, Rotomolding oder Injection Molding. Sie eignen sich weiterhin als Compoundierungskomponente, Haftvermittler und als

10 sogenannte Rubber-Komponente im Polypropylen, insbesondere in Polypropylencompounds mit hohen Schlagzähigkeiten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

15

Beispiele

NMR-Proben wurden unter Inertgas abgefüllt und gegebenenfalls eingeschmolzen. Als interner Standard dienten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Lösungsmittelsignale, deren chemische Verschiebung auf TMS umgerechnet wurde.

20 Die Dichte [g/cm^3] wurde nach ISO 1183 bestimmt.

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte M_n , M_w , und M_w/M_n erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1ml/min,

25 Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Die TREF-Untersuchungen wurden unter folgende Bedingungen durchgeführt: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1ml/min, Heizgeschwindigkeit: 1°C/min, Polymermenge 5-10 mg, Träger Kieselgur.

30

CDBI -Werte wurden entsprechend der WO-A-93/03093 bestimmt.

Die Crystaf®-Messungen wurden auf einem Gerät der Firma Polymer Char, P.O. Box 176, E-46980 Paterna, Spanien mit 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt und die Daten mit

35 der zugehörigen Software aufgearbeitet. Die Crystaf® Zeit-Temperatur-Kurve ist in Abbildung 1 abgebildet. Die differentielle Crystaf® Kurve zeigt die Modalität der Seitenkettenverzweigungs-verteilung. Zur Umrechnung der erhaltenen Crystaf®-Kurven in CH_3 -Gruppen pro 1000 C-Atomen wurde die in Abbildung 2 gezeigte Kurve verwendet, unabhängig von der Art des verwendetet Comonomeren. Dabei ist die Gewichtsmittlere Temperatur T_w definiert als Summe über alle

40

Gewichtsanteile m_i multipliziert mit der Temperatur T_i , dividiert durch die Summe über alle Gewichtsanteile m_i :

$$T-w = \Sigma (m_i \cdot T_i) / \Sigma m_i$$

Der Seitenkettenverweigungsgrad ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) kann so einfach gemäss folgender Gleichung

5 berechnet werden: $(\text{CH}_3/1000\text{C}) = a \cdot T-w + b$ (siehe Abbildung 2),

worin folgende Abkürzungen gelten:

Gewichtsmittlere Temperatur: $T-w$: ($^{\circ}\text{C}$)

Steigung (slope) a : $-0,582 (\text{CH}_3/1000\text{C}) / (^{\circ}\text{C})$,

Achsenabschnitt (intercept): b : $60,46 (\text{CH}_3/1000\text{C})$

10

Abkürzungen in der folgenden Tabelle:

Kat. Katalysator

$t(\text{Poly})$ Dauer der Polymerisation

Polymer Menge an gebildetem Polymer

15 M_w Gewichtsmittel der Molmasse

M_n Zahlenmittel der Molmasse

Dichte Polymerdichte

Prod. Produktivität des Katalysators in g erhaltenem Polymer pro mmol eingesetztem Katalysator (Chromkomplex) pro Stunde

20

Beispiel 1

1.1. Darstellung von [2-(1H-Inden-3-yl)methyl]-3,5,6-trimethylpyrazin

Eine Mischung von 13,6 ml (0,1 mol) 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin in 50 ml Tetrahydrofuran wurde auf -20°C gekühlt und anschliessend 62,5 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,1 mol) unter Rühren zugegeben.

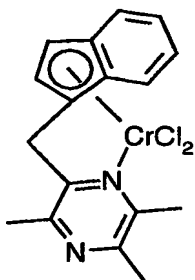
25 Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 1 Stunden Rühren wurde die Lösung auf -60°C gekühlt und gab unter Rühren eine Lösung von 15 g (0,11 mol) 1-Indanon in 20 ml Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 15 min zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 12 h Rühren. Danach wurde die Mischung mit 250 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert und stehen gelasseb.

30 Nach 24 h wurde das ausgefallene 2-[(2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidenemethyl)-3,5,6-trimethylpyrazine hydrochlorid (das Nebenprodukt) abfiltriert. Von den flüssigen Phasen wurde die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Danach wurde die Wasserphase mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 60 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Dies ergab 17,3 g einer Mischung aus 2-(1H-Inden-3-ylmethyl)pyridin und 2-[(E)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ylidenemethyl]-3,5,6-trimethylpyrazine (55 % Ausbeute) und nicht umgesetztem Tetramethylpyrazin im Verhältnis 10:3 (NMR). Das Gemisch wurde direkt in der nächsten Stufe verwendet. NMR ^1H (CDCl_3): 7.54(d, 1H); 7.48 (d, 1H); 7.35(t, 1H); 7.25 (t, 9H); 5.92 (br.s., 1H); 4.07 (br.s., 2H); 3.54 (br.s., 2H); 2.56 (s., 3H); 2.54 (s., 3H); 2.52 (s., 3H).

35 40

1.2. Darstellung von (1-(2-(3,5,6-Trimethylpyrazin)methyl)indenyl)chromdichlorid

5



10

Eine Lösung von 7,25 g des obigen Gemisches in 80 ml Tetrahydrofuran wurde auf -100°C gekühlt. Dazu wurden langsam 16 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,0256 mol) unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei -100°C gerührt. Man liess die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wurde die Lösung auf -60°C gekühlt und 10,2 g (0,0272 mol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) unter Rühren zugegeben. Man liess langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch weitere 10 h bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab 5,2 g eines grünen Puders, von dem 4,2 g aus einer Mischung aus CH_2Cl_2 - Et_2O rekristallisiert wurden. Man erhielt 3,1 g (1-(2-(3,5,6-Trimethylpyrazin)methyl)indenyl)chromdichlorid (43%).

20

Beispiel 2

2.1. Darstellung von [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin

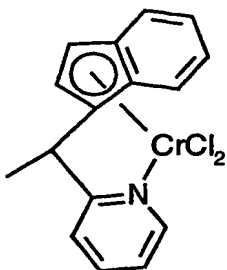
25

Eine Lösung von 7,25 g (0,046 mol) 2-Brompyridin in 20 ml Diethylether wurde auf -60°C gekühlt und anschliessend eine Mischung aus 28,7 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,046 mol) und 70 ml Diethylether unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung weitere 15 min Rühren und gab dann eine Lösung von 7,16 g (0,046 mol) 1-(1-Methylethyliden)-1-Inden, gelöst in 10 ml Ether zu. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolisierte mit 100 ml verdünnter Salzsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt, die Wasserphase einmal mit Diethylether extrahiert, die Wasserphase anschliessend mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 0,54 g (5%) [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin.

30

2.2. Darstellung von (3-(2-Pyridyl-1-methylethyl)indenyl)chromdichlorid

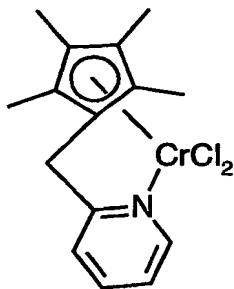
35



40

Eine Lösung von 0,54 g (0,0023 mol) [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin in 20 ml Tetrahydrofuran wurde auf -100°C gekühlt. Dazu wurden langsam 1,72 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,0027 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei -100°C gerührt. Man liess die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 1 Stunden Rühren wurde die Lösung auf -60°C gekühlt und 1,1 g (0,0029 mol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) unter Rühren zugegeben. Man liess langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch weitere 10 h bei Raumtemperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 min unter Rückfluss gesiedet und anschliessend auf Raumtemperatur gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab 0,3 g (3-(2-Pyridyl-1-methylethyl)indenyl)chromdichlorid (37%).

Vergleichsbeispiel 1



5-[(2-Pyridyl)methyl]-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadienylchromdichlorid wurde entsprechend der WO1/92346 dargestellt.

Polymerisation

Es wurde in einem 1l-Vierhalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer mit Teflonblatt, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr bei 40°C unter Argon polymerisiert. Zu einer Lösung der in Tabelle 1 angegebenen Menge des entsprechenden Komplexes in 250 ml Toluol wurde die entsprechende MAO-Menge (10%ige Lösung in Toluol, Cr:Al = 1:500) zugegeben und die auf 40°C im Wasserbad erhitzt.

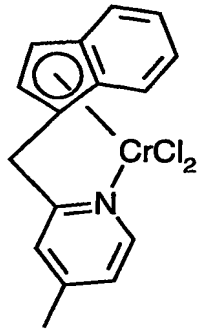
Es wurden kurz vor der Ethylenzugabe 3ml Hexen vorgelegt und anschließend Ethylen mit einer Flußgeschwindigkeit von ca. 20 bis 40 l/h bei Atmosphärendruck durchgeleitet. Die Restmenge an Hexen (7 ml) wurde innerhalb von 15 min über einer Tropftrichter zudosiert. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit unter konstantem Ethylenfluß wurde die Polymerisation durch Zugabe von methanolischer HCl-Lösung (15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol) abgebrochen. Anschließend wurden 250 ml Methanol zugegeben und das entstandene weiße Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse

Katalysator aus Bsp.	Menge Kat. [mg]	t(Poly) [min]	Polymer [g]	Prod. [g/mmolCr h]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	Dichte [g/cm ³]	CDBI	Seitenkettenverzwei- gungsverteilung
1	7,4	25	3,8	459	106743	2,94	0,934	< 50%	bimodal
2	9,8	20	11,5	1260	252011	6,24	n.b.	< 50%	bimodal
V1	7,7	20	12,8	1692	28067	4,61	0,94	> 50%	monomodal

Beispiel 3

5



10 (3-(2-(4-Methylpyridyl)-methyl)indenyl)chromdichlorid wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt, unter Verwendung von der entsprechenden Menge 2,4-Dimethylpyridin an Stelle von Tetramethylpyrazin.

15

Die Polymerisation wurde wie oben beschrieben bei 40°C unter Argon mit Hexen als Comonomer ausgeführt mit einer Polymerisationszeit von 60 min. Die Aktivität des Komplexes (Cr: MAO = 1:500) betrug 1730 g/mmolCr bar h. Mw des Copolymere betrug 283910 g/mol, der Mw/Mn 2,57. Das Copolymer hat einen CDBI kleiner 50% und eine bimodale Seitenkettenverzweigungsverteilung (differentielle Crystaf®-Kurve). Die Maxima der Crystaf®-Peaks in der differentiellen Crystaf®-Kurve betrug 12°C und 33°C.

20

25

30

35

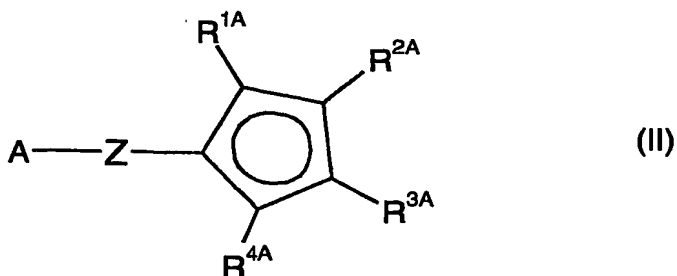
40

Patentansprüche

1. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen, welche eine Molmassenverteilung M_w/M_n von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse M_n von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol und einen CDBI Wert von kleiner 50% aufweisen und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist.
2. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen nach Anspruch 1, welche eine mindestens bimodalen Seitenkettenverzweigungsverteilung aufweisen.
3. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen nach Anspruch 1 oder 2, welche eine Molmasse M_n von 150000 g/mol bis 1000000 g/mol aufweisen.
4. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen nach den Ansprüchen 1 bis 3, welche mindestens einen Peak im Crystaf[®] Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 15 bis 40°C und mindestens einen weiteren Peak von im Crystaf[®] Spektrum der differentiellen Verteilung im Bereich von 25 bis 80°C haben.
5. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen nach den Ansprüchen 2 bis 4, worin die Seitenkettenverzweigungsverteilung bimodal oder trimodal ist.
6. Verfahren zur Herstellung der Ethylencopolymere gemäss Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen mit α -Olefinen in Anwesenheit von folgenden Komponenten polymerisiert wird:

- A) mindestens einem Monocyclopentadienylkomplex, der folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel (Cp-Z-A)Cr (I) enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

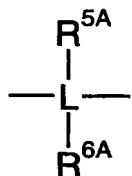
Cp-Z-A ein Ligand der Formel (II)



ist, wobei

$R^{1A}-R^{4A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{11A}_2 , $N(SiR^{11A}_3)_2$, OR^{11A} , $OSiR^{11A}_3$, SiR^{11A}_3 , BR^{11A}_2 wobei die organischen Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste $R^{1A}-R^{4A}$ zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel

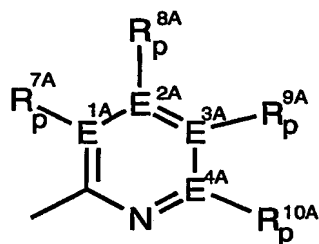


ist, wobei

L unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium, bevorzugt Kohlenstoff, bedeutet,

R^{5A}, R^{6A} Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11A}_3 bedeutet, wobei die organische Reste R^{5A} und R^{6A} auch durch Halogene substituiert sein können und R^{5A} und R^{6A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A



(III)

ist, wobei

$E^{1A}-E^{4A}$ Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$R^{7A}-R^{10A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{7A}-R^{10A}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im

Arylrest oder $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$ substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $\text{R}^{7\text{A}}$ - $\text{R}^{10\text{A}}$ oder $\text{R}^{7\text{A}}$ und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

5 $\text{R}^{11\text{A}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest beutet und je zwei geminale Reste $\text{R}^{11\text{A}}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

10 p 0 ist, wenn $\text{E}^{1\text{A}}$ - $\text{E}^{4\text{A}}$ gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn $\text{E}^{1\text{A}}$ - $\text{E}^{4\text{A}}$ gleich Kohlenstoff bedeutet,

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

15 C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen und

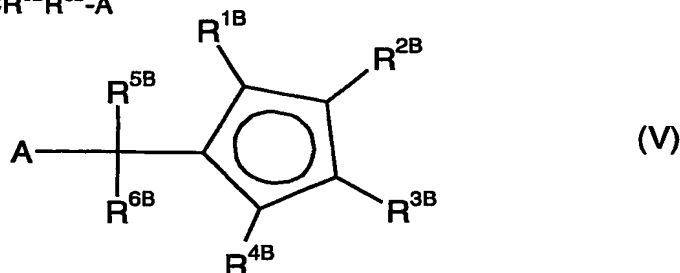
D) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Monocyclopentadienylkomplex A) zwei vicinale Reste $\text{R}^{1\text{A}}$ - $\text{R}^{4\text{A}}$ ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden.

8. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend

25 A') mindestens einen Monocyclopentadienylkomplex A') der folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $(\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}-\text{A})\text{Cr}(\text{IV})$ enthält, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}-\text{A}$

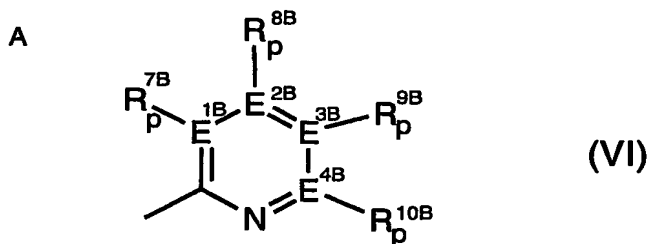


ist, wobei

40 $\text{R}^{1\text{B}}$ - $\text{R}^{4\text{B}}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $\text{NR}^{5\text{A}}_2$, $\text{N}(\text{SiR}^{11\text{B}}_3)_2$, $\text{OR}^{11\text{B}}$, $\text{OSiR}^{11\text{B}}_3$, $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$, $\text{BR}^{11\text{B}}_2$ wobei die orga-

nischen Reste R^{1B} - R^{4B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1B} - R^{4B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

5 R^{5B}, R^{6B} Wasserstoff oder Methyl ist,



ist, wobei

E^{1B} - E^{4B} Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

R^{7B} - R^{10B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{7B} - R^{10B} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{7B} - R^{10B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{11B} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{11B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

p 0 ist, wenn E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn E^{1B} - E^{4B} gleich Kohlenstoff bedeutet und

wobei mindestens ein R^{7B} - R^{10B} ein C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{11B}_3 ist, wobei die organischen Reste R^{7B} - R^{10B} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{5C}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{7B} - R^{10B} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können oder wobei mindestens ein E^{1B} - E^{4B} gleich Stickstoff ist,

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen und

D) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

9. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Monocyclopentadienylkomplex A') zwei vicinale Reste R^{1B} - R^{4B} ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden.

10. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 8 bis 9 und hinzupolymerisierte lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:200.

11. Verwendung eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 8 bis 10 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen.

12. Verfahren zur Herstellung der Ethylencopolymere gemäss Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen mit α -Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 8 bis 10 polymerisiert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet dass, bei der Polymerisation als Monomere eine Monomermischung aus Ethylen und/oder C_3 - C_{12} -1-Alkene, die mindestens 50 mol-% Ethylen aufweist, verwendet wird.

14. Polymermischungen enthalten
(E) 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer der Ethylencopolymeren gemäss den Ansprüche 1 bis 5 und
(F) 1 bis 99 Gew.-% eines Polymers, dass von (E) verschieden ist, wobei sich Gew.-% auf die Gesamtmasse der Polymermischung bezieht.

15. Fasern, Folien und Formkörper enthaltend die Ethylencopolymeren gemäss den Ansprüche 1 bis 5.

Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen

Zusammenfassung

- 5 Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen, welche eine Molmassenverteilung M_w/M_n von 1 bis 8, eine Dichte von 0,85 bis 0,94 g/cm³, eine Molmasse M_n von 10000 g/mol bis 4000000 g/mol und einen CDBI Wert von kleiner 50% aufweisen und worin die Seitenkettenverzweigung der Maxima der einzelnen Peaks der Seitenkettenverzweigungsverteilung jeweils grösser als 5 CH₃/1000 Kohlenstoffatome ist, ein Verfahren zu deren Herstellung, Katalysator geeignet zu deren Herstellung, sowie Fasern, Formkörper, Folien oder Polymermischungen, die diese Copolymere enthalten.
- 10

15

20

25

30

35

40



Temperatur-Zeit Profil der CRYSTAF Messungen

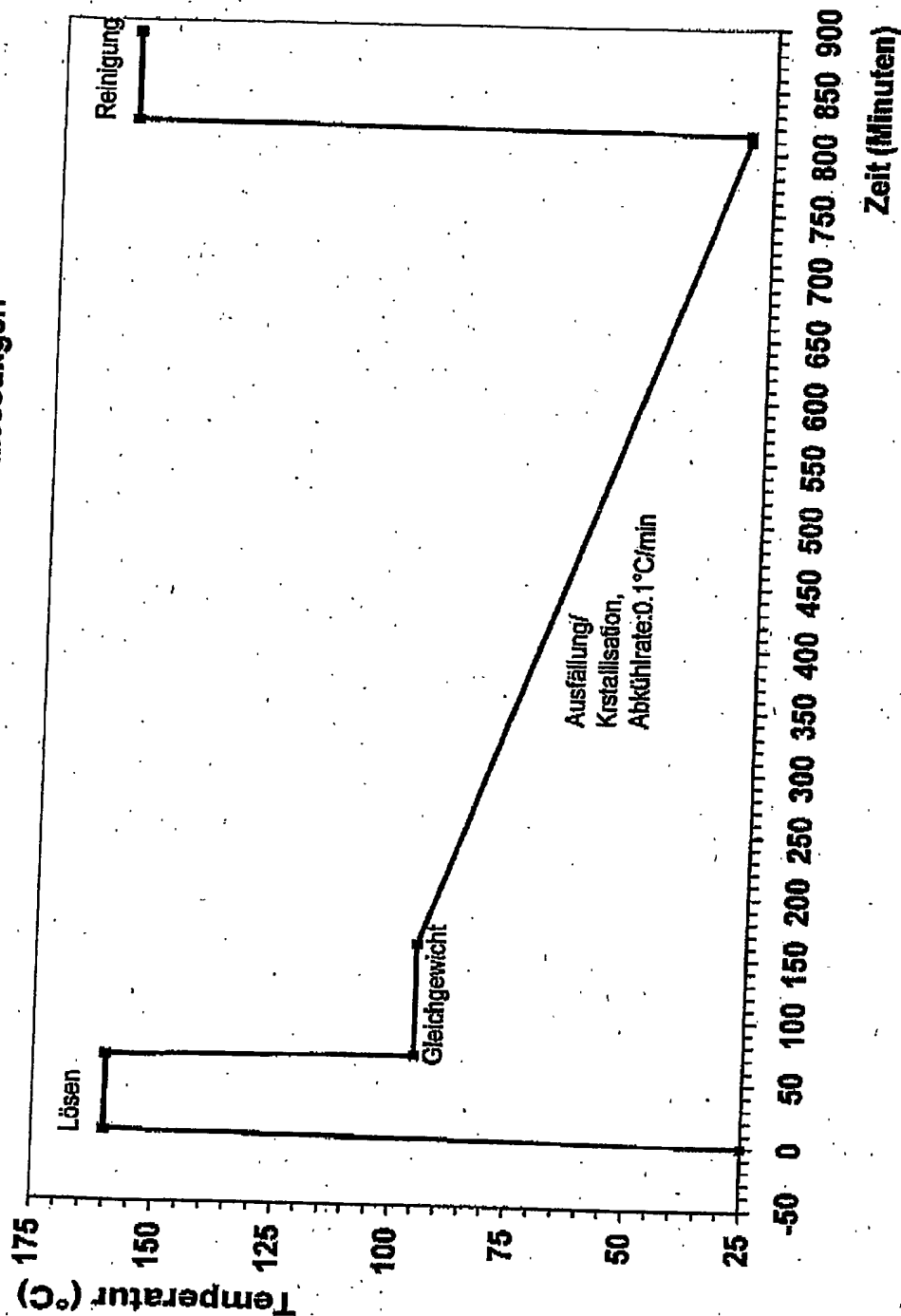


Abbildung 1

2/2

**Chrystaf: Korrelation von gewichtsmittlerer Temperatur und
Seitenkettenverzweigungsgrad**

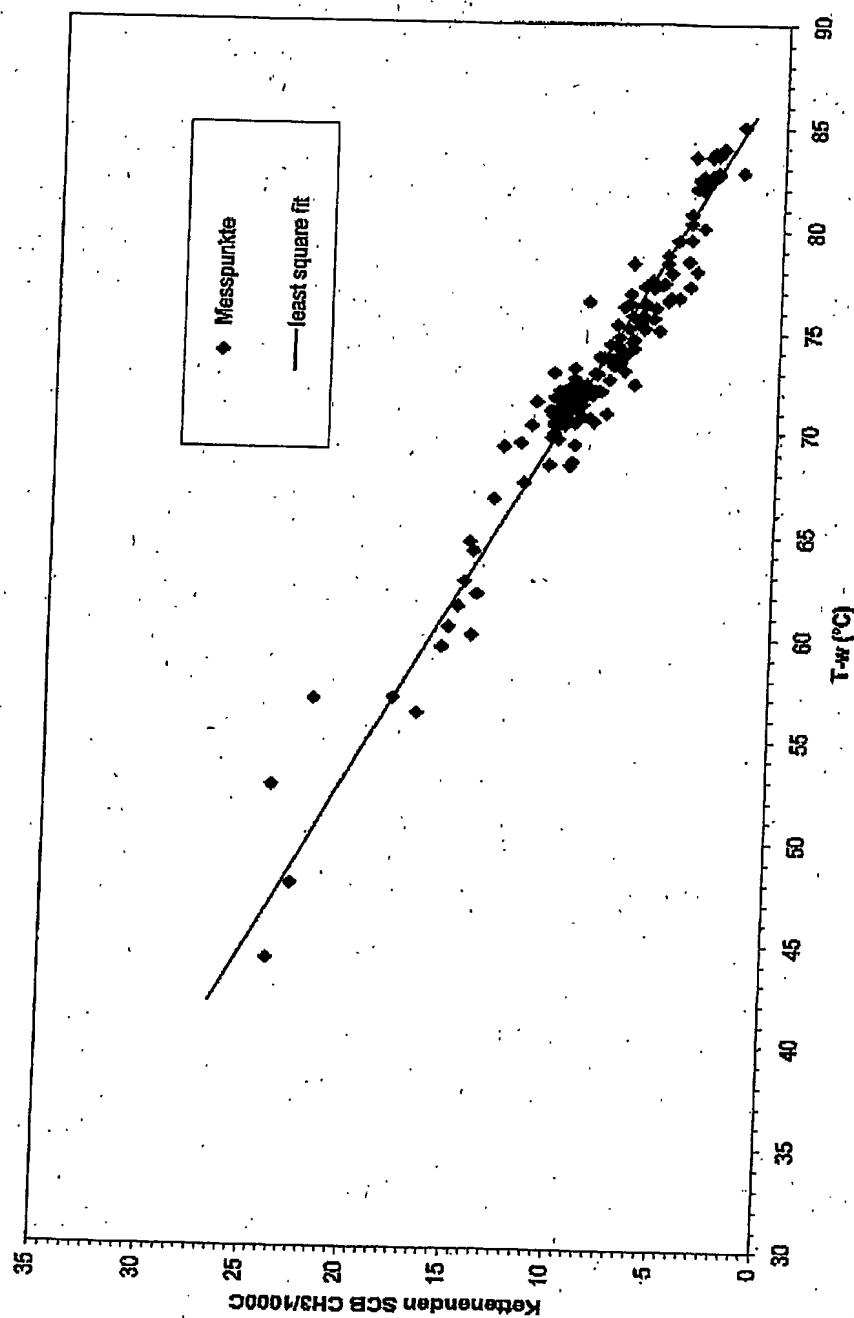


Abbildung 2

GESAMT SEITEN 61

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.